

日本国特許庁 21.03.01
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 2月25日

REC'D 18 MAY 2001

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

特願2000-050046

JP01/1386
4

出願人
Applicant(s):

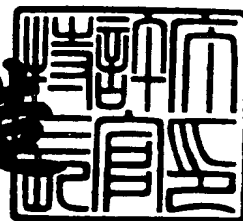
新日本製鐵株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 4月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3034456

【書類名】 特許願

【整理番号】 1003250

【提出日】 平成12年 2月25日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C07C 31/04
C07C 67/00

【発明の名称】 ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大学大学院 工学系研究科内

【氏名】 藤元 薫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都文京区本郷7丁目3番1号 東京大学大学院 工学系研究科内

【氏名】 椿 範立

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内

【氏名】 藤本 健一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006655

【氏名又は名称】 新日本製鐵株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100080919

【弁理士】

【氏名又は名称】 田崎 豪治

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805563

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ギ酸エステルまたはメタノールの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応を行なうことを特徴とするギ酸エステルの製造方法。

【請求項 2】 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

【請求項 3】 アルカリ金属系触媒が、アルカリ金属塩を含む触媒である請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 水素化分解触媒が固体触媒であり、この固体触媒にアルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持して、反応に供する請求項 2 記載のメタノールの製造方法。

【請求項 5】 アルコール類が第一級アルコールである請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 6】 ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持してなるメタノール製造用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ギ酸メチルまたはメタノールの製造方法に関する。さらに詳しくは、一酸化炭素と水素からメタノールを製造する際に、水、二酸化炭素などによる活性低下に対する耐性の高い触媒を用いて、高効率で生成物を得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

工業的にメタノールを合成する際には、メタンを主成分とする天然ガスを水蒸気改質して得られる一酸化炭素と水素（合成ガス）を原料とし、銅・亜鉛系の触媒を用いて固定床気相法にて、200～300℃、5～25Mpa という厳しい条件で合成される。本反応は発熱反応であるが、気相法では熱伝導が悪いために効率的な抜熱が困難であることから、反応器通過時の転化率を低く抑えて、未反応の高圧原料ガスをリサイクルするという効率に難点のあるプロセスとなっている。しかし、合成ガス中に含まれる、水、二酸化炭素による反応阻害は受けにくいという長所を活かして、様々なプラントが稼働中である。

【0003】

一方、液相でメタノールを合成して抜熱速度を向上させる様々な方法が検討されている。中でも、低温（100～180℃程度）で活性の高い触媒を用いる方法は、熱力学的にも生成系に有利であり、注目を集めている。しかし、これらの方法では、合成ガス中に含まれることが多い水、二酸化炭素による活性低下が報告され、何れも実用には至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の課題を解決することを目的とするものであり、メタノール合成原料の合成ガス中に二酸化炭素、水等が混在しても活性低下を引き起こさず、かつ、低温でギ酸メチルを経由してメタノールを合成することを可能とする、触媒及び方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の要旨は、一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造するに際し、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応を行なうことを特徴とするギ酸エステルの製造方法、そして

一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エス

テルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法、

さらには、ギ酸エステルの水素化分解固体触媒に、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を担持してなるメタノール製造用触媒、にある。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明方法においては、一酸化炭素とアルコール類を反応させてギ酸エステルを製造する。この反応において、水および／または二酸化炭素に実質的に被毒されないアルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒を用いることが必要である。これらのアルカリ金属系としては、カリウム、ナトリウム、セシウム等の金属化合物もしくは単体が挙げられ、一方アルカリ土類金属系としては、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等の金属化合物もしくは単体が挙げられる。これらの金属化合物としては、金属塩もしくは金属酸化物が好適であり、さらに好適にはアルカリ金属塩、たとえば炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩、酢酸塩、ギ酸塩が挙げられる。なお、アルカリ金属アルコキサイド（メトキサイド、エトキサイド等）は、上記物質に実質的に被毒されるので除外される。これらの触媒は、常法により一般的な担体に担持させて用いることもできる。反応に用いるアルコール類としては、第1級、第2級および第3級のいずれでもよいが、反応効率等の点からは第1級アルコールが好ましく、メチルアルコール、エチルアルコール等の低級アルコールが最も一般的である。反応は、液相、気相のいずれでも行なうことができるが、温和な条件を選定しうる系を採用することができる。具体的には、温度70～250℃、圧力3～70気圧、時間5分～10時間、程度から選ばれるが、これらに限定されない。アルコール類は、反応が進行する程度の量があればよいが、それ以上の量を溶媒として用いることもできる。また、上記反応に際してアルコール類の他に、適宜有機溶媒を用いることができる。

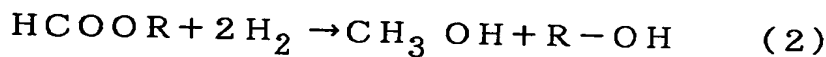
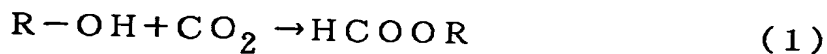
【0007】

得られるギ酸エステルは、常法により精製することができるが、そのままメタ

ノールの製造に供することもできる。すなわち、ギ酸エステルを水素化分解してメタノールを製造しうる。水素化分解には水素化分解触媒が用いられ、たとえば Cu, Pt, Ni, Co, Ru, Pd 系の一般的な水素化分解触媒を用いることができ、具体的には Cu/ZnO, CuO/Cr₂O₃ 等の銅系触媒、さらにはニッケル系触媒が好適である。本発明においては、一酸化炭素とアルコール類からギ酸エステルを生成させる前記反応系にこれらの水素化分解触媒および水素を共存させておくことにより、いわゆる一段階でメタノールを製造することができる。この水素化の反応条件は、基本的には前記反応条件で行うことができるが、温度、圧力を、高めに設定するのが反応効率の点からは好ましい。この場合、水素／一酸化炭素比は 1～5 程度から選定するのが一般的である。上記のように、水素化分解触媒をアルカリ金属系触媒等と共存させて反応を行う場合、水素化分解固体触媒にアルカリ金属系触媒等を担持させて用いるのが好適である。担持の方法自体は、触媒調製の常法によることができる。

【0008】

本発明におけるギ酸エステル、そしてメタノールの製造方法は、次の反応式に基づくものと考えられる。



(ここで R はアルキル基を示す)

したがって、メタノールの製造原料は、一酸化炭素と水素であり、アルコール類は回収、再利用しうる。本発明方法によれば、原料ガス中に水、二酸化炭素が、かなりの量で存在していても（たとえば二酸化炭素については少なくとも 5% でも）全く触媒活性低下の問題を発生することなく、ギ酸エステルを得ることができる。さらに、反応系に、H₂S, HCl 等のイオウ系化合物および塩素系化合物が混入していても、同様に問題なくギ酸エステルを得ることができる。

【0009】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例 1

内容積 8 0 ml のオートクレーブを用い、溶媒として水 1 質量 % を含むエタノール 1 0 ml に、炭酸カリウム 0 . 1 8 1 mmol を添加し、炭酸ガス混合合成ガス (C O 3 2 %、C O₂ 4 . 7 %、水素バランス) を 3 MPa 充填して、1 7 0 °C、2 時間、反応を行い、反応生成物をガスクロマトグラフで分析した。C O 転化率 3 . 0 % でギ酸エチルのみを得られた。

【 0 0 1 0 】

実施例 2

反応時間を 2 0 分とする他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。実施例 1 と同様の結果が得られ、反応は 2 0 分で平衡に達していることが明らかとなった。

実施例 3

炭酸カリウムの代わりに炭酸水素カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行ったところ、C O 転化率 3 . 1 % でギ酸エチルが得られた。

【 0 0 1 1 】

実施例 4

炭酸カリウムの代わりに炭酸セシウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、C O 転化率 3 . 2 % であった。

実施例 5

炭酸カリウムの代わりに炭酸ナトリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、C O 転化率 1 . 3 6 % であった。

【 0 0 1 2 】

実施例 6

炭酸カリウムの代わりに炭酸リチウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、C O 転化率 0 . 4 % であった。

実施例 7

炭酸カリウムの代わりに硝酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、C O 転化率 1 . 0 % であった。

【 0 0 1 3 】

実施例 8

炭酸カリウムの代わりに硝酸ナトリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 0.9 % であった。

実施例 9

炭酸カリウムの代わりにリン酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 1.7 % であった。

【0014】

実施例 10

炭酸カリウムの代わりに酢酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 1.51 % であった。

実施例 11

炭酸カリウムの代わりにギ酸カリウムを添加する他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。同様に、CO 転化率 3.44 % であった。

【0015】

実施例 12

エタノールの代わりにメタノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 4.0 % であった（ギ酸メチル）。

実施例 13

エタノールの代わりに n-プロパノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 3.4 % であった（ギ酸 n-プロピル）。

【0016】

実施例 14

エタノールの代わりに n-ブタノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 3.4 % であった（ギ酸 n-ブチル）。

実施例 15

エタノールの代わりに i-プロパノールを用いる他は、実施例 1 に記載の方法で反応を行った。CO 転化率 1.1 % であった（ギ酸 i-プロピル）。

【0017】

実施例 16

エタノールの代わりにi-ブタノールを用いる他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率1.8%であった(ギ酸i-ブチル)。

実施例17

エタノールの代わりにt-ブタノールを用いる他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率0.7%であった(ギ酸t-ブチル)。

【0018】

実施例18

水素化分解触媒として銅/亜鉛共沈触媒0.2gを更に添加する他は、実施例1に記載の方法で反応を行った。CO転化率2.9%、選択率7.8%でメタノールが得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造原料中に CO_2 、水等が存在しても活性低下を生じず、低温で、ギ酸メチルを経由してメタノールを得る。

【解決手段】 一酸化炭素とアルコール類を、アルカリ金属系触媒および／またはアルカリ土類金属系触媒の存在下に反応させてギ酸エステルを製造するに際し、反応系にさらにギ酸エステルの水素化分解触媒および水素を共存させて、生成するギ酸エステルを水素化してメタノールを得ることを特徴とするメタノールの製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-050046
受付番号	50000221574
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	0095 平成12年 2月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000006655

【住所又は居所】

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

【氏名又は名称】

新日本製鐵株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100077517

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

石田 敬

【選任した代理人】

【識別番号】

100092624

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】

100080919

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

田崎 豪治

【選任した代理人】

【識別番号】

100082898

【住所又は居所】

東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森
ビル 青和特許法律事務所

【氏名又は名称】

西山 雅也

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006655]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

氏 名 新日本製鐵株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)